

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 3 月 14 日 (14.03.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/20642 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 64/42 (ISHIKAWA, Yasuhiro) [JP/JP]. 安田俊之 (YASUDA, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/07607
- (22) 国際出願日: 2001 年 9 月 3 日 (03.09.2001) (74) 代理人: 弁理士 片岡 誠 (KATAOKA, Makoto); 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社 知的財産センター Chiba (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, US.
- (30) 優先権データ: 特願2000-268152 2000 年 9 月 5 日 (05.09.2000) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横網一丁目6番1号 Tokyo (JP). 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 石川康弘

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF POLYCARBONATE

(54) 発明の名称: ポリカーボネートの製造方法

(57) Abstract: A process for production of polycarbonate improved in heat resistance, characterized by removing an aqueous phase from a polymerization fluid obtained by interfacial polymerization of a raw material comprising phosgene and a dihydric phenol as the main components and then adding a specified amount of an aryl chloroformate having a phosgene content of 150 ppm or below to the resulting organic phase to convert the terminal phenolic hydroxyl groups into aryl carbonate groups.

(57) 要約:

本発明は、耐熱性が改良されたポリカーボネートの製造方法に関するものであり、ホスゲン、二価フェノール類を主原料とする界面重合法により、重合液から水相を分離した後、有機相に、ホスゲン含量が150ppm以下のアリアルクロロホルメートを特定量添加し、末端フェノール系水酸基をアリアルカーボネート基に変換することを特徴とするものである。

## 明 細 書

### ポリカーボネートの製造方法

#### 技術分野

本発明は、ポリカーボネートの製造方法に関し、さらに詳しくは、耐熱性が改良されたポリカーボネートの製造方法に関する。

#### 背景技術

ポリカーボネート樹脂は機械的強度（特に、耐衝撃性）、耐熱性、電気的特性などに優れ、エンジニアリングプラスチックとして、電気・電子機器分野、自動車分野等様々な分野において幅広く利用されている。そして、薄肉シート、高温高速射出成形品等の用途によっては耐熱性が一層必要とされる分野がある。従来から、ポリカーボネートの耐熱性向上を目的としてポリカーボネート中のフェノール系水酸基とアリアルクロロホーメートを反応させ、フェノール系水酸基の残留量を低減することは知られている（特開昭58-84822号公報）。しかしながら、その耐熱性の向上は十分とは言えなかった。

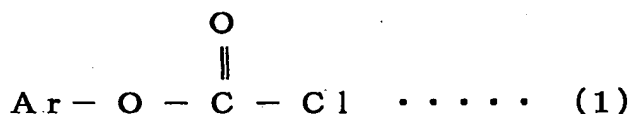
本発明は、上記状況に鑑みなされたもので、ポリカーボネート中のフェノール系水酸基とアリアルクロロホーメートを反応させることにより耐熱性が十分に向上したポリカーボネートの製造方法を提供することを目的とするものである。

#### 発明の開示

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特定のアリアルクロロホーメートを使用することにより上記本発明の目的に適合しうることを見い出し本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の要旨は下記の通りである。

1. ホスゲン、二価フェノール類を主原料とする界面重合法によりポリカーボネートを製造する方法において、重合液から水相を分離した後、有機相に、ホスゲン含量が150ppm以下の下記一般式(1)



(式中、Arは1価の芳香族基を示す。)

で表されるアリールクロロホーマートを得られたポリカーボネートの末端フェノール系水酸基に対して等モル～2倍モル量添加し、末端フェノール系水酸基をアリールカーボネート基に変換することを特徴とするポリカーボネートの製造方法。

2. アリールクロロホーマートのAPHAが30以下である前記1記載のポリカーボネートの製造方法。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明について詳細に説明する。

本発明のポリカーボネートの製造方法は、ホスゲン、二価フェノール類を主原料とする界面重合法である。即ち、ホスゲン、二価フェノール類のアルカリ水溶液、分子量調節剤及び有機溶媒を重合反応器に供給して重縮合反応を行わせるわけである。まず、原材料について順次説明する。

上記の二価フェノール類としては多種あるが、特に、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔通称：ビスフェノールA〕が好適である。ビスフェノールA以外の二価フェノールとしては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ

ー1ーメチルフェニル) プロパン、1, 1ービス (4ーヒドロキシーtertーブチルフェニル) プロパン、2, 2ービス (4ーヒドロキシー3ープロモフェニル) プロパン、2, 2ービス (4ーヒドロキシー3, 5ーテトラメチルフェニル) プロパン、2, 2ービス (4ーヒドロキシー3ークロロフェニル) プロパン、2, 2ービス (4ーヒドロキシー3, 5ーテトラクロロフェニル) プロパン、2, 2ービス (4ーヒドロキシー3, 5ーテトラプロモフェニル) プロパン等のビス (ヒドロキシアリール) アルカン類; 2, 2ービス (4ーヒドロキシフェニル) フェニルメタン、ビス (4ーヒドロキシフェニル) ナフチルメタン等のビス (ヒドロキシアリール) アリールアルカン類; 1, 1ービス (4ーヒドロキシフェニル) シクロペンタン、1, 1ービス (4ーヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1ービス (4ーヒドロキシフェニル) ー3, 5, 5ートリメチルシクロヘキサン等のビス (ヒドロキシアリール) シクロアルカン類; 4, 4'ージヒドロキシフェニルエーテル、4, 4'ージヒドロキシー3, 3'ージメチルフェニルエーテル等のジヒドロキシアリールエーテル類; 4, 4'ージヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'ージヒドロキシー3, 3'ージメチルジフェニルスルフィド等のジヒドロキシジアリールスルフィド類; 4, 4'ージヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'ージヒドロキシー3, 3'ージメチルジフェニルスルホキシド等のジヒドロキシジアリールスルホキシド類; 4, 4'ージヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'ージヒドロキシー3, 3'ージメチルジフェニルスルホン等のジヒドロキシジアリールスルホン類; 4, 4'ージヒドロキシジフェニル等のジヒドロキシジフェニル類などを挙げることができる。これらの二価フェノール類は、それぞれ単独で用いてもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。

上記の二価フェノール類のアルカリ水溶液のアルカリとして、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムが使用されるが、水酸化ナト

リウムが好ましい。

また、ポリカーボネートの流動特性を改良するために、好適には上記の二価フェノール類の0.05～2.0モル%の三価以上の多価フェノール類を二価フェノール類とともに使用することができる。

その三価以上の多価フェノール類は一般に分岐剤と言われ、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、1-[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[ $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -ビス(4''-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、フロログルシン、トリメリット酸、イサチンビス(o-クレゾール)などを挙げるることができる。

分子量調節剤は末端停止剤とも言われ、一般にフェノール、p-クレゾール、p-t-ブチルフェノール、p-t-オクチルフェノール、p-クミルフェノール、p-ノニルフェノール、p-t-アミルフェノール、p-ドデシルフェノールなどの一価のフェノール類が使用される。

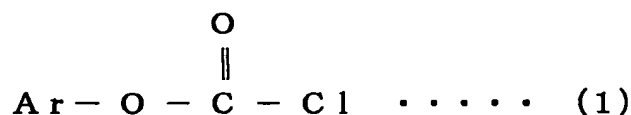
上記の有機溶媒としては、塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼンなどを挙げるができるが、塩化メチレンが好ましい。

さらに、上記反応においては、必要によりトリエチルアミン、トリブチルアミン、N-エチルピペリジンなどの第三級脂肪族アミン類を触媒として使用することができる。

上記の重縮合反応は、上記原材料を重合器に仕込んで一段で行ってもよいが、ホスゲン及び二価フェノール類のアルカリ水溶液からオリゴマーを一段目で調製し、二段目でポリマー化する二段法で行ってもよい。

上記の方法で製造されるポリカーボネートを含む重合液から水相を分離した有機相中のポリカーボネートは、通常末端フェノール系水酸基を20～300ppm含んでいる。また、有機相にはアルカリ性の水相が数千ppm残存している。

本発明においては、上記の有機相に下記一般式 (1)



(式中、Arは1価の芳香族基を示す。)

で表されるアリールクロロホーメートを添加する。そのアリールクロロホーメートとして、フェノール、p-tert-ブチルフェノール、2, 6-ジメチルフェノール、4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノールなどを挙げるができる。

上記のアリールクロロホーメートはフェノール類とホスゲンから製造される。そのアリールクロロホーメート中のホスゲンの量は150 ppm以下である必要がある。150 ppmを超えると、ポリカーボネート中のクロロホーメートの量が多くなり、ポリカーボネートの耐熱性の向上が見られなくなる。好ましくは120 ppm以下である。また、そのアリールクロロホーメートの色調については、APHA [JIS K 2435 (1992) によりハーゼン標準比色液番号 (APHA) 5~50を調製し、目視により色調を評価したもの] が30以下のものが好ましい。30を超えると、ポリカーボネートの耐熱性の向上が小さくなる場合がある。なお、上記のホスゲン量及び色調はアリールクロロホーメートの減圧蒸留によってコントロールできる。

上記のアリールクロロホーメートの添加量については、有機相のポリカーボネート末端フェノール系水酸基に対して等モル~2倍モル量である。等モル量未満では、ポリカーボネート中の残留水酸基が多くなって、ポリカーボネートの耐熱性の向上が見られなくなり、2倍モル量を超えても、クロロホーメートやジアリールカーボネート及びヒドロキシアリールの量が多くなって、耐熱性の向上が見られなくなる。好ましくは1.2~1.7倍モル量である。

また、上記のアリールクロロホーメートは、重合反応に使用した有機溶媒に溶かした1～4質量%の溶液で使用するのが一般的である。

上記のアリールクロロホーメートの添加時期については、前記の重合液から水相を分離した有機相をアルカリ洗浄した後の有機相に添加してもよいし、アルカリ洗浄前の有機相に添加してもよい。なお、アルカリ洗浄前の有機相に添加する場合には、アリールクロロホーメートと同時に0.01～0.08規定の希アルカリ水溶液を有機相に対して1～25容量%添加すると、アルカリ洗浄と同時に行うことができ都合がよい。上記の希アルカリ水溶液を添加しない場合には、アリールクロロホーメートによる処理後、有機相のアルカリ洗浄を行う必要がある。

上記のアリールクロロホーメートによる処理は、攪拌槽で行ってもよいが、ラインミキサーとその下流に滞留時間を確保するための配管を備えた装置で行うと、ポリカーボネートを含む有機相が連続相、アルカリ水相が分散相となる懸濁状態となり効率がよく好ましい。また、アリールクロロホーメートによる処理は、ポリカーボネート中の末端フェノール系水酸基の残存量が20ppm未満となるように滞留時間をとればよく、通常5～20分である。

上記のようにして、アリールクロロホーメート処理によりポリカーボネートの末端フェノール系水酸基をアリールカーボネート基に変換することができる。

アリールクロロホーメート処理後アルカリ水相を分離した有機相を、又は、さらにその有機相をアルカリ洗浄をした有機相を、酸、水で電解質がなくなるまで洗浄する。洗浄終了後、必要により有機相にアセトン、ヘキサン、ヘプタンなどの貧溶媒を添加し、その後濃縮乾燥することによりポリカーボネートのフレークを得ることができる。

得られたポリカーボネートフレークは、粘度平均分子量10,000～100,000で、残留フェノール系水酸基は20ppm未満、未反応ア

リールクロロホーメートは0.5 ppm以下となり、耐熱性が向上したものである。なお、その粘度平均分子量 ( $M_v$ ) は、ウペローデ型粘度計を用いて、20℃における塩化メチレン溶液の粘度を測定し、これより極限粘度  $[\eta]$  を求め、 $[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} M_v^{0.83}$  の式により算出した値である。

本発明で得られたポリカーボネートフレークには、必要に応じて、添加剤、またはその他の合成樹脂、エラストマー等を配合することができる。

まず、添加剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系、リン系（亜リン酸エステル系、リン酸エステル系等）、アミン系等の酸化防止剤、例えばベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系の紫外線吸収剤、例えばヒンダードアミン系などの光安定剤、例えば脂肪族カルボン酸エステル系、パラフィン系、シリコーンオイル、ポリエチレンワックス等の内部滑剤、離型剤、難燃剤、難燃助剤、帯電防止剤、着色剤等を挙げることができる。

その他の合成樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、AS樹脂（アクリロニトリルスチレン共重合体）、ABS樹脂（アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体）、ポリメチルメタクリレート等の各樹脂を挙げることができる。また、エラストマーとしては、イソプレン-イソブレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム、アクリル系エラストマーなどを挙げることができる。

前記各成分を配合し、混練する方法は通常の方法で行えばよく、例えば、リボンブレンダー、ドラムタンブラー、ヘンシェルミキサー、バンパリーミキサー、単軸スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、コニーダ、多軸スクリュウ押出機等を用いる方法により行うことができる。

かくして得られたポリカーボネート樹脂は、既知の種々の成形方法、例えば、射出成形、中空成形、押出成形、圧縮成形、カレンダー成形、回転成形等を適用して、各種成形品を製造することができる。

更に、本発明を製造例、実施例及び比較例によりさらに具体的に説明す



るが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 製造例

##### [ポリカーボネートオリゴマーの製造]

5. 6質量%の水酸化ナトリウム水溶液にビスフェノールA濃度が13.5質量%になるようにビスフェノールAを溶解させ、ビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液を調製した。

このビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液41リットル/h r、塩化メチレン17リットル/h rの流量で、ホスゲンを4.0 kg/h rの流量で内径6 mm、管長30 mの管型反応器に供給した。管型反応器はジャケット部分を有しており、ジャケットに冷却水を通して反応液の温度を40℃以下に保った。

管型反応器を出た反応液を後退翼を備えた内容積40リットルのバッフ付き槽型反応器へ連続的に導入し、ここにさらにビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液2.8リットル/h r、25質量%水酸化ナトリウム水溶液0.07リットル/h r、水17リットル/h r、1質量%トリエチルアミン水溶液0.32リットル/h rを添加して反応を行った。

槽型反応器から溢れ出る反応液を連続的に抜き出し、静置することによって水相を分離除去し、塩化メチレン相を採取した。

このようにして得られたポリカーボネートオリゴマーの濃度は320 g/リットル、クロロホーマート基濃度は0.70モル/リットルであった。

##### [ポリカーボネートの製造]

上記オリゴマー溶液20リットル/h r、塩化メチレン11リットル/h r、4.1質量% p-tert-ブチルフェノールの塩化メチレン溶液4.3リットル/h r、1質量%トリエチルアミン水溶液0.2リットル/h r、ビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液12リットル/h r、25質量%水酸化ナトリウム水溶液0.90リットル/h rを、直径43 mmと直径48 mmのタービン翼を有するT. K. パイプラインミキサー2 SL

(特殊機化工業社製)に供給して3,000rpmの回転下で混合し、この混合液を連続的にジャケット付きの内容積80リットルでパドル翼5段の塔型攪拌槽に供給し重合反応を行った。ジャケットには15℃の冷却水を流し、重合液の温度を30℃とした。

塔型反応器上部から溢れ出る重合液を塩化メチレン14リットル/h rで希釈した後、遠心抽出機(川崎重工業社製)により水相を除去して、ビスフェノールAを殆ど含まない濃度176g/リットルのポリカーボネートの塩化メチレン溶液Aを連続的に得た。そのポリカーボネートは末端フェノール系水酸基を170ppm含有していた。

#### [実施例1]

上記ポリカーボネートの塩化メチレン溶液A48リットル/h r、2.0質量%の第1表記載のフェニルクロロホーメート(a)を含有するメチレン溶液0.73リットル/h r、0.07規定の水酸化ナトリウム水溶液8.0リットル/h rをラインミキサーを用いて連続的に混合し、この混合液を内径40mm、長さ8mの配管に通した後、遠心抽出機により水相を除去して、ポリカーボネートの塩化メチレン溶液を連続的に得た。なお、この場合、フェニルクロロホーメートの量は、ポリカーボネートの末端フェノール系水酸基に対して1.4倍モルであった。

このようにして得られたポリカーボネートの塩化メチレン溶液をポリカーボネートの塩化メチレン溶液に対し15容量%の0.2規定の塩酸で洗浄し、次いで、ポリカーボネートの塩化メチレン溶液に対して15容量%の純水で洗浄後の電気伝導度が10 $\mu$ S/cm以下になるまで純水による洗浄を繰り返した。

洗浄終了後のポリカーボネートの塩化メチレン溶液に対して20容量%のアセトンを添加し、その後濃縮乾燥することによりポリカーボネートのフレークを得た。得られたポリカーボネートフレークの性状を第2表に示す。

## 〔実施例 2〕

実施例 1 において、フェニルクロロホーメート (a) の代わりに第 1 表記載のフェニルクロロホーメート (b) を用いたこと以外は同様にしてポリカーボネートのフレークを得た。得られたポリカーボネートフレークの性状を第 2 表に示す。

## 〔実施例 3〕

実施例 1 において、フェニルクロロホーメート (a) の代わりに第 1 表記載のフェニルクロロホーメート (c) を用いたこと以外は同様にしてポリカーボネートのフレークを得た。得られたポリカーボネートフレークの性状を第 2 表に示す。

## 〔実施例 4〕

実施例 1 において、フェニルクロロホーメート (a) の代わりに第 1 表記載のフェニルクロロホーメート (d) を用いたこと以外は同様にしてポリカーボネートのフレークを得た。得られたポリカーボネートフレークの性状を第 2 表に示す。

## 〔比較例 1〕

実施例 1 において、フェニルクロロホーメート (a) を用いなかったこと以外は同様にしてポリカーボネートのフレークを得た。得られたポリカーボネートフレークの性状を第 2 表に示す。

## 〔比較例 2〕

実施例 1 において、フェニルクロロホーメート (a) の代わりに第 1 表記載のフェニルクロロホーメート (e) を用いたこと以外は同様にしてポリカーボネートのフレークを得た。得られたポリカーボネートフレークの性状を第 2 表に示す。

第1表

		ホスゲン含有量 [ppm]	色調 (APHA)
実施例1	フェニルクロロホーメート (a)	30	10
実施例2	フェニルクロロホーメート (b)	100	20
実施例3	フェニルクロロホーメート (c)	110	10
実施例4	フェニルクロロホーメート (d)	50	40
比較例2	フェニルクロロホーメート (e)	500	10

第2表

	残留水酸基量 [ppm]	クロロホーメート量 [ppm]	初期色調 (YI)	耐熱性 ( $\Delta YI$ )	不溶分量
実施例1	20>	0.4>	0.7	1.1	なし
実施例2	20>	0.4>	0.8	1.1	なし
実施例3	20>	0.4>	0.8	1.2	なし
実施例4	20>	0.4>	1.0	1.9	少しあり
比較例1	170	0.4>	0.8	2.4	少しあり
比較例2	20>	1.0	0.8	3.4	多い

なお、上記の第1表、第2表に記載した性状の各測定法について以下に示す。

(1) フェニルクロロホーメート中のホスゲン量

本定量方法は、ホスゲンがアニリンと反応して1, 3-ジフェニル尿素を生成することを利用した衛生試験法による定量方法を参考に実施した。

具体的に以下に示す。

試料1. 0ミリリットルを試料ポート (10×10×60mm) に採取し、窒素をキャリアガスとして30ミリリットル/分で流しながら、50℃で60分間加熱した。キャリアガスは吸収液3ミリリットルが入った吸収瓶に通じた。

吸収液をメタノールで10.0ミリリットルに定容後、この吸収液中に含まれる1, 3-ジフェニル尿素をガスクロマトフィーにより下記の条件で定量した。

なお、吸収液は蒸留したアニリン0.25gにメタノール100ミリリットルを加えて溶かし、さらに水50ミリリットルと塩酸を加えてpH6～7に調整したものである。

<ガスクロマトグラフィーの条件>

カラム: DB-1 (15m×0.32mmφ, 膜圧; 0.1μm)

カラム温度: 180℃

注入温度: 280℃

検出温度: 430℃

キャリアガス: 40kPa (スプリット比; 20)

注入量: 2.5μl

(2) フェニルクロロホーマートの色調

JIS K 2435 (1992) によりハーゼン標準比色液番号 (APHA) 5～50を調製し、目視によりフェニルクロロホーマートの色調を評価した。

(3) ポリカーボネート中の水酸基量

① 25ミリリットルメスフラスコに試料0.1gを精秤し、約5ミリリットルの塩化メチレンに溶解させた。

② さらに、四塩化チタン溶液10ミリリットルと酢酸溶液4ミリリットルを加え、塩化メチレンで25ミリリットルに定容した。

③480nm（光路長10nm）で吸光度を島津製作所社製のUV-240で測定した。

④同様にしてビスフェノールAを用いて検量線を作成し、試料液の吸光度からOH基量を算出した。

なお、上記の四塩化チタン溶液は四塩化チタン2.32ミリリットルを秤りとり酢酸1.0ミリリットルを加え、塩化メチレンで100ミリリットルに希釈したものであり、酢酸溶液は酢酸5ミリリットルを塩化メチレンで100ミリリットルに希釈したものである。

#### （4）クロロホーメート量

特開平4-266925号公報に記載の方法で定量した。具体的に以下に示す。

4-（4-ニトロベンジル）ピリジン1.0gを塩化メチレンに溶解させ100ミリリットルに定容した発色溶液を調製した。試料液20ミリリットルを採取し、これに調製した発色溶液2.0ミリリットルを添加し、よく混合した後、光路長10mmの石英ガラスセルに入れ、440nmにおける吸光度を島津製作所社製のUV-240で測定した。なお、リファレンスとして塩化メチレンを用いた。同様にしてフェニルクロロホーメートを用いて検量線を作成し、試料液の吸光度とポリカーボネート濃度からクロロホーメート量を塩素濃度として算出した。

#### （5）ポリカーボネートの初期色調（YI）

ポリカーボネートフレーク3.0gを塩化メチレン34.5gに溶解させ、この溶液のYI（イエローインデックス）を光路長57mmの石英セルを用いてカラーメーターSM-3（スガ試験機社製）により測定した。この測定値を $YI_a$ とし、次式によりYIを求めた。

$$YI = 0.76(YI_a - YI_0) + 0.11$$

（但し、 $YI_0$ は塩化メチレンの $YI_a$ 値である。）

#### （6）ポリカーボネートの耐熱性（ $\Delta YI$ ）

ポリカーボネートフレーク 3.0 g をアルミボートに秤量し、これを窒素雰囲気下、340℃、30分間加熱した。冷却後、塩化メチレン 34.5 g に溶解させた。不溶分を濾過して取り除き、この Y I を  $Y I_b$  として測定し、次の式により  $\Delta Y I$  を算出した。

$$\Delta Y I = 0.76 (Y I_b - Y I_a)$$

(7) 不溶分量

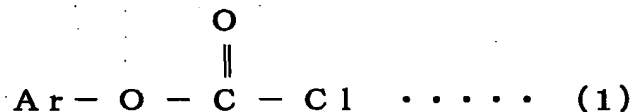
ポリカーボネートフレーク 3.0 g をアルミボートに秤量し、これを窒素雰囲気下、340℃、30分間加熱した。冷却後、塩化メチレン 34.5 g に溶解させて発生した不溶分量である。

産業上の利用分野

本発明によれば、ポリカーボネート中のフェノール系水酸基とアリールクロロホーメートを反応させることにより耐熱性が十分に向上したポリカーボネートの製造方法を提供することができる。得られたポリカーボネートは、薄肉シート、光ディスクなどの光学材料、高温高速射出成形品等の用途によっては耐熱性が一層必要とされる分野に利用される。

## 請 求 の 範 囲

1. ホスゲン、二価フェノール類を主原料とする界面重合法によりポリカーボネートを製造する方法において、重合液から水相を分離した後、有機相に、ホスゲン含量が150ppm以下の下記一般式(1)



(式中、Arは1価の芳香族基を示す。)

で表されるアリールクロロホーマートを得られたポリカーボネートの末端フェノール系水酸基に対して等モル～2倍モル量添加し、末端フェノール系水酸基をアリールカーボネート基に変換することを特徴とするポリカーボネートの製造方法。

2. アリールクロロホーマートのAPHAが30以下である前記1記載のポリカーボネートの製造方法。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/07607

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> C08G64/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>7</sup> C08G64/00-64/42Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4460752 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT), 17 July, 1984 (17.07.84), column 8, lines 10 to 35 & JP 58-84822 A, page 1, lower left column, line 6 to page 1, lower right column, 11 <sup>th</sup> line from the bottom & EP 78943 A1	1-2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
17 December, 2001 (17.12.01)Date of mailing of the international search report  
25 December, 2001 (25.12.01)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO1/07607

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C08G64/42

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C08G64/00-64/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2001年  
日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
日本国登録実用新案公報 1994-2001年  
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 4460752 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 17. 7月. 1984 (17. 07. 84)、第8欄第10-35 行& JP 58-84822 A、第1頁左下欄第6行-同頁右下 欄下から第11行& EP 78943 A1	1-2

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 12. 01

国際調査報告の発送日

25.12.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡



4-J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456